

ABSTRACT

A main object of the present invention is to provide an electrophotographic developer which can certainly prevent blur of the image, such as forward flow or backward flow, while maintaining a high image density.

The electrophotographic developer includes a magnetic carrier and a toner which satisfies the following equation (3), wherein a voltage-dependent index Y of the developer is obtained from resistance values R500 (Ω .cm) and R2500 (Ω .cm), which are measured at electric field strengths of 500 V/cm and 2500 V/cm, respectively, in accordance with the formula (1):

$$Y = \log (R500)/\log (R2500) \quad \dots(1)$$

and

a number proportion X (%) of the non-charged toner within a range is defined by the formula (2) in the charged amount distribution of the toner defined by the charged amount Q (femt. C) and particle size D (μ m) to the total toner;

$$Q/D < 0.2 \quad \dots(2)$$

$$Y > 3X/400 + 1 \quad \dots(3)$$

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-129268

(43) 公開日 平成8年(1996)5月21日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 3 G 9/08
9/10

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08
9/10

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-269030

(22) 出願日 平成6年(1994)11月1日

(71) 出願人 000006150

三田工業株式会社

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

(72) 発明者 石原 隆博

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

三田工業株式会社内

(72) 発明者 中津 清文

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

三田工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 亀井 弘勝 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電子写真用現像剤

(57) 【要約】

【目的】 画像濃度を高濃度に維持しつつ、しかも前引きや後ろ引き等の画像の滲みを確実に防止できる電子写真用現像剤を提供する。

【構成】 磁性キャリアとトナーとを含む現像剤の、電界強度500V/cmでの抵抗値 R_{500} [$\Omega \cdot \text{cm}$] と電界強度2500V/cmでの抵抗値 R_{2500} [$\Omega \cdot \text{cm}$] とから、式(1)によって求められる現像剤の電圧依存性の指数 Y と、トナーの電荷量 Q [femt. C] と粒径 D [μm] とで規定されるトナーの帯電量分布中、式(2)の領域内に入る未帯電トナーの、全トナー中に占める個数割合 X [%] とを、式(3)を満足するように設定した。

【数1】

$$Y = \frac{\log(R_{500})}{\log(R_{2500})} \quad (1)$$

$$Q/D < 0.2 \quad (2)$$

$$Y > \frac{3X}{400} + 1 \quad (3)$$

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 磁性キャリアとトナーとを含有した電子写真用現像剤において、(1) 当該現像剤の、電界強度500 V/cmでの抵抗値 R_{500} [$\Omega \cdot \text{cm}$] と電界強度2 *

$$Y = \frac{\log(R_{500})}{\log(R_{2500})} \quad (1)$$

によって求められる現像剤の電圧依存性の指数Y、および(2) トナーの帯電量Q [femt, C] と粒径D [μ 10 m] とで規定されるトナーの帯電量分布中、式(2) :

【数2】

$$Q/D < 0.2 \quad (2)$$

の領域内に入る未帯電トナーの、全トナー中に占める個数割合X [%] が、式(3) :

【数3】

$$Y > \frac{3X}{400} + 1 \quad (3)$$

を満足する関係にあることを特徴とする電子写真用現像剤。 20

【請求項2】 電圧依存性の指数Yが、1.00~1.30の範囲内である請求項1記載の電子写真用現像剤。

【請求項3】 未帯電トナーの、全トナー中に占める個数割合X [%] が、40%以下である請求項1記載の電子写真用現像剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、静電式複写機、レーザービームプリンタ、ファクシミリ等の画像形成装置に 30 使用される、磁性キャリアとトナーとを含む2成分系の電子写真用現像剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】 上記画像形成装置においては、まず一様に帯電された感光体の表面を露光して、当該感光体の表面に静電潜像を形成する。つぎにこの感光体の表面に、現像器によって現像剤を接触させる。そうすると、現像剤中に含まれるトナーが静電潜像に静電付着して、静電潜像をトナー像に顕像化する。このトナー像を、感光体表面から紙上に転写して定着させると、静電潜像に対応した画像が紙の表面に形成される。

【0003】 現像剤としては、トナーと、当該トナーを吸着した状態で現像器内を循環する磁性キャリアとを含む2成分系のものが一般に用いられる。上記2成分系の現像剤による静電潜像の顕像化は、一般に磁気ブラシ現像法と呼ばれるもので、感光体の表面に対向させて配置された、現像器の現像スリーブの表面に、当該現像スリーブに内蔵された磁石によって、2成分系の現像剤を磁気付着させて磁気ブラシを形成し、この磁気ブラシを感 50

*500 V/cmでの抵抗値 R_{2500} [$\Omega \cdot \text{cm}$] とから、式(1) :

【数1】

光体の表面に接触させて、当該磁気ブラシ中のトナーを静電潜像に静電付着させる方法である。

【0004】 かかる磁気ブラシ現像法に使用される2成分系の現像剤としては、使用する画像形成装置の性能（とくに画像形成速度等）に適したものが望ましいが、たとえば画像形成速度が1.0枚/分~3.0枚/分（いずれもA4縦サイズの場合）程度の範囲内の多くの機種において、いずれも画像濃度1.35以上の高濃度の画像を形成しうるように設計された汎用型の現像剤が広く用いられている。

【0005】 ところが上記汎用型の現像剤は、使用する画像形成装置のシステムの僅かな違い（たとえば露光位置や現像スリーブ内の磁石の磁極の位置等のわずかなずれ）によって、形成画像のべた画像部分の周囲、とくに画像形成方向の前方や後方に滲み（前方の滲みを前引き、後方の滲みを後引きという）を生じるといった問題があった。

【0006】 前引きや後引き等の滲みは、感光体の表面に形成された、べた画像部分に対応するトナー像から、トナーの一部が、磁気ブラシによって掻き取られて像外へずれるために生じるもので、前引きが発生するか後引きが発生するかは、磁気ブラシ現像法の方式の違いによる。すなわち前記磁気ブラシ現像法には、磁気ブラシを、感光体表面の移動方向と同方向に移動させる方式（順方向式）と、逆方向に移動させる方式（逆方向式）とがあり、このうち前者の順方向式では、磁気ブラシを感光体よりも速く移動させるので、トナー像の前方にトナーがずれる結果、形成画像には前引きが発生しやすく、後者の逆方向式では感光体と磁気ブラシがすれ違った際にトナー像の後方にトナーがずれる結果、形成画像には後引きが発生しやすいのである。

【0007】 特開平2-37366号公報には、逆方向式の磁気ブラシ現像法における後引きの発生を防止すべく、電荷強度1000 V/cmでの固有抵抗値を、従来よりも高い $5 \times 10^8 \sim 2 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ に設定した磁性キャリアが開示されている。一般に磁性キャリアやトナーは、印加電圧が高いほど抵抗値が低く、印加電圧が低いほど抵抗値が高くなる、抵抗値の電圧依存性を示す。このため、感光体の表面のうち、べた画像部分に対応した高電位の部分ではトナーが付着しやすく、それ以外の部分ではトナーが付着しにくい傾向を示す。そして、上記のように磁性キャリアの、印加電圧が高い状態 50

3

における抵抗値を高めに設定すると、感光体の表面のうち、べた画像部分に対応した高電位の部分へのトナーの付着量が抑えられるため、磁気ブラシによって掻き取られてトナー像の外へずれるトナーの量が減少し、結果として後引き等の画像の滲みが抑制される。

【0008】ところが上記磁性キャリアを使用して、べた画像部分に対応した高電位の部分へのトナーの付着量を抑えた場合には、必然的に、べた画像部分の画像濃度が低下するため、前述したような高濃度の画像を形成できなくなるという問題がある。この発明の目的は、画像濃度を高濃度に維持しつつ、しかも前引きや後引き等の画像の滲みを確実に防止できる電子写真用現像剤を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段および作用】上記課題を解決するため、発明者らは、磁性キャリアでなく、磁性キ*

$$Y = \frac{\log(R_{500})}{\log(R_{2500})}$$

【0012】によって求められるYを定義して、この指数Yの、画像濃度を高濃度に維持しつつ、画像の滲みを確実に防止できる範囲を検討したが、Yの値が同じであっても画像の滲みを確実に防止できない場合が生じることが明らかとなった。そこで、電子写真用現像剤の他のパラメータについて検討した結果、トナー粒子個々の帯電量の分布が、画像の滲みの、もう一つの重要な要因であることを見出した。

【0013】すなわち現像剤全体の抵抗値の電圧依存性は、画像の滲みを十分に防止できるレベルを満足していたとしても、トナー粒子個々の帯電量のばらつきが大きく、とくに帯電量が所定の値以下である未帯電トナーの割合が多いと、トナー像を構成する個々のトナー粒子が、感光体表面に静電引力によってしっかり固定されないため、磁気ブラシによって掻き取りられやすく、その結果、前引きや後引き等の滲みが発生しやすい。

【0014】これに対し、上記未帯電トナーの割合を少なくすればするほど、個々のトナー粒子が感光体表面に静電引力によってしっかり固定されるので、磁気ブラシの掻き取りによる前引きや後引き等の滲みの発生をより確実に防止できるのである。そこで発明者らは、トナーの帯電量Q[femt. C]と粒径D[μm]とで規定されるトナーの帯電量分布中、式(2)：

【0015】

【数5】

$$Q/D < 0.2 \quad (2)$$

【0016】の領域内に入る未帯電トナーの、全トナー中に占める個数割合をX[%]としたとき、この個数割合X[%]と、前述した、現像剤の電圧依存性の指数Yとで規定される、画像濃度を高濃度に維持しつつ、画像

4

*キャリアとトナーとを含む電子写真用現像剤全体における、抵抗値の電圧依存性を規定することを検討した。感光体表面へのトナーの付着量は、磁性キャリアの抵抗値だけでなく、磁性キャリアとトナーとを含む電子写真用現像剤全体の抵抗値によって決まるので、この電子写真用現像剤全体の抵抗値の、電圧依存性を高くすると、べた画像部分の画像濃度を高濃度に維持しつつ、エッジ効果を高めて、当該べた画像部分の周囲へのトナーの滲みを防止できると考えたのである。

【0010】そこで、上記電子写真用現像剤全体の抵抗値の、電圧依存性の指数として、現像剤の、電界強度500V/cmでの抵抗値 R_{500} [Ω・cm]と電界強度2500V/cmでの抵抗値 R_{2500} [Ω・cm]とから、式(1)：

【0011】

【数4】

$$(1)$$

の滲みを確実に防止できる範囲を求めて、さらに検討した結果、この発明を完成するに至った。すなわちこの発明の電子写真用現像剤は、上記現像剤の電圧依存性の指数Yと、未帯電トナーの、全トナー中に占める個数割合をX[%]とが、式(3)：

【0017】

【数6】

$$Y > \frac{3X}{400} + 1 \quad (3)$$

【0018】を満足する関係にあることを特徴としている。かかるこの発明の電子写真用現像剤によれば、画像濃度を高濃度に維持しつつ、画像の滲みを確実に防止することが可能となる。また、上記この発明の電子写真用現像剤によれば、未帯電トナーの割合を少なくできるので、トナー飛散を減少させて、形成画像や画像形成装置内の汚れを防止することが可能となる。また、未帯電トナーの割合が少なくなると、現像剤の見かけ密度が小さくなって、その流動性が向上するので、攪拌等が容易になるだけでなく、現像剤のブロッキング等を防止することも可能となる。

【0019】以下にこの発明を説明する。この発明においては、前記のように、現像剤の電圧依存性の指数Yと、未帯電トナーの、全トナー中に占める個数割合X[%]とが、前記式(3)を満足する必要がある。図1中に一点鎖線で示した直線が、式(30)：

【0020】

【数7】

5

$$Y = \frac{3X}{400} + 1 \quad (30)$$

【0021】に相当し、図においてこの直線(30)より上の領域が、前記式(3)を満足する範囲に相当する。上記指数Yと個数割合Xとが、式(3)を満足しない場合、すなわち図1中、直線(30)と、この直線(30)より下の領域では、現像剤全体の抵抗値の電圧依存性に比して、未帯電トナーの割合が多すぎるので、前引きや後ろ引き等の、画像の滲みを確実に防止できない。

【0022】なお、上記電圧依存性の指数Yの範囲は1.00～1.30の範囲内であるのが好ましい。指数Yは、前述したように印加電圧と抵抗値との関係を示すもので、磁性キャリアやトナーは、印加電圧が高いほど抵抗値が低く、印加電圧が低いほど抵抗値が高くなるものであるから、上記指数Yが1.00未満のもの、つまり印加電圧が高いほど抵抗値が高く、印加電圧が低いほど抵抗値が低くなるものはありえない。また上記指数Yが1.30を超えるものは電圧依存性が強すぎて、形成画像のべた画像部分にいわゆるキャリア引きが発生するという問題があるため、好ましくない。なお上記指数Yは、個々のキャリア粒子の特性にばらつきがないという製造上の理由から、上記範囲内でもとくに、1.15～1.25の範囲内であるのがさらに好ましい。

【0023】また、未帯電トナーの、全トナー中に占める個数割合X〔%〕の範囲は、40%以下であるのが好ましい。個数割合Xが40%を超えるものは未帯電トナーの割合が多すぎるので、前記式(3)を満足するには、指数Yが前記範囲を超えてしまい、前述したようにべた画像部分にキャリア引きが発生するという問題が生じるため、好ましくない。なお上記個数割合X〔%〕は、トナー飛散を防止するためには、上記範囲内でもとくに、20%以下であるのがさらに好ましい。

【0024】この発明の電子写真用現像剤は、少なくとも磁性キャリアとトナーの2成分で構成される。また必要に応じて、疎水性シリカ（流動化剤）等の種々の外添剤を外添することもできる。上記電子写真用現像剤の電圧依存性の指数Yを調整するには、磁性キャリア自体、トナー自体の電圧依存性を調整する、磁性キャリア、トナーおよび外添剤の割合を調整する、外添剤の種類を変更する、等の従来公知の種々の方法を採用することができる。

【0025】上記のうち磁性キャリア自体の電圧依存性を調整する方法としては、たとえば磁性キャリアの組成を変化させたり、粒径を変化させたりすることが考えられる。また磁性キャリアを磁性粉の焼結によって製造する場合は、その焼結温度や焼結時間を変化させてもよい。さらに樹脂コート層を有する磁性キャリアの場合は、当該樹脂コート層の組成や厚み、あるいは形成条件等を変化させてもよい。

6

【0026】またトナー自体の電圧依存性を調整する方法としては、たとえばトナーの組成を変化させることが考えられる。一方、全トナー中に占める未帯電トナーの個数割合X〔%〕を調整するには、

- ① キャリアのコート樹脂の組成を調整する、
- ② トナーの電荷制御剤の種類と量を調整する、
- ③ 着色剤として導電性のカーボンブラックを使用する場合は、トナー粒子中におけるカーボンブラックの分散状態を調整する、
- ④ 表面処理剤の組み合わせと量を調整する、等の方法が考えられる。これらの方法は2つ以上を併用してもよい。

【0027】上記この発明の電子写真用現像剤を構成する磁性キャリアおよびトナーとしては、従来公知の種々の構成のものが使用できる。たとえば磁性キャリアとしては、鉄、酸化処理鉄、還元鉄、マグネタイト、銅、けい素鋼、フェライト、ニッケル、コバルト等の粒子や、これらの材料とマンガン、亜鉛、アルミニウム等との合金の粒子、鉄-ニッケル合金、鉄-コバルト合金等の粒子、上記各種材料の微粉末を結着樹脂中に分散させた粒子、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化銅、酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化ジルコニウム、炭化けい素、チタン酸マグネシウム、チタン酸バリウム、チタン酸リチウム、チタン酸鉛、ジルコン酸鉛、ニオブ酸リチウム等のセラミックスの粒子、りん酸二水素アンモニウム（ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ）、りん酸二水素カリウム（ KH_2PO_4 ）、ロッシェル塩等の高誘電率物質の粒子等があげられる。

【0028】中でも酸化鉄、還元鉄等の鉄粉や、あるいはフェライト粒子が好ましい。これらの粒子は、環境および経時変化による電気抵抗の変化率が小さく、かつ磁気ブラシの穂が柔らかいため、画質のよい画像を形成でき、しかも安価である。フェライト粒子としては、亜鉛系フェライト、ニッケル系フェライト、銅系フェライト、ニッケル-亜鉛系フェライト、マンガン-マグネシウム系フェライト、銅-マグネシウム系フェライト、マンガン-亜鉛系フェライト、マンガン-銅-亜鉛系フェライト等の粒子があげられる。

【0029】磁性キャリアの粒径は10～200 μm 、好ましくは30～150 μm 程度に形成される。また磁性キャリアの飽和磁化は、これに限定されないが、35～70emu/g程度であるのが好ましい。また、上記磁性キャリアの表面に形成してもよい樹脂コート層の樹脂としては、たとえば（メタ）アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-（メタ）アクリル系樹脂、オレフィン系樹脂（ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレン等）、ポリエステル系樹脂（ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等）、不飽和ポリエステル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン系樹

7

脂、ふっ素系樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリふっ化ビニリデン等）、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂、ジアリルフタレート系樹脂等があげられる。

【0030】中でも、トナーとの摩擦帯電性および機械的強度等の点から、（メタ）アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、スチレンー（メタ）アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂、またはふっ素系樹脂を用いるのが好ましい。上記樹脂は1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。上記のうち（メタ）アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、スチレンー（メタ）アクリル系樹脂には、メラミン樹脂等の熱硬化性樹脂を、架橋剤および帯電性改良剤として添加するのが好ましい。熱硬化性樹脂の添加量は、（メタ）アクリル系樹脂等の0.1～5.0重量%

【0031】また樹脂コート層には、必要に応じて、シリカ、アルミナ、カーボンブラック、脂肪酸金属塩等の、樹脂コート層の特性を調整するための添加剤を、少量、含有させることもできる。樹脂コート層の膜厚は0.05～1μm、好ましくは0.1～0.7μm程度に形成される。

【0032】磁性キャリアの表面に樹脂コート層を形成するには、まず、上記樹脂コート層を構成する各成分を適当な溶媒に溶解または分散してコーティング剤を作製し、それを磁性キャリアの表面に塗布した後、加熱して、溶媒を乾燥除去するとともに、樹脂を硬化させればよい。コーティング剤の塗布方法としては、

- ① V型ブレンダー、ナウターミキサー等の混合機を用いて、磁性キャリアとコーティング剤とを均一に混合する機械的混合法、
- ② コーティング剤を磁性キャリアに噴霧する噴霧法、
- ③ コーティング剤に磁性キャリアを浸漬する浸漬法、
- ④ 磁性キャリアを流動層型コーティング装置に入れ、コーティング装置の下部より空気を供給して磁性キャリアを浮遊させて流動状態とするとともに、コーティング装置の上方から、コーティング剤を、浮遊、流動状態の磁性キャリアに噴霧する、いわゆる流動層法、
- ⑤ 転動状態の磁性キャリアをコーティング剤と接触させる転動層法等が、いずれも採用可能である。

【0033】コーティング剤用の溶媒としては、たとえばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、トリクロロエチレン、パークロロエチレン等のハロゲン化炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類等があげられる。

【0034】上記磁性キャリアとともに電子写真用現像剤を構成するトナーは、従来と同様に、定着用樹脂からなる粒子中に、着色剤、電荷制御剤、その他各種添加剤

8

を分散させることで構成される。定着用樹脂としては、これに限定されるものではないが、たとえばポリスチレン、クロロポリスチレン、ポリーα-メチルスチレン、スチレンークロロスチレン共重合体、スチレンープロピレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンー塩化ビニル共重合体、スチレンー酢酸ビニル共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーアクリル酸エステル共重合体（スチレンーアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリル酸エチル共重合体、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーアクリル酸オクチル共重合体、スチレンーアクリル酸フェニル共重合体等）、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体（スチレンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーメタクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタクリル酸ブチル共重合体、スチレンーメタクリル酸フェニル共重合体等）、スチレンーα-クロロアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリロニトリルーアクリル酸エステル共重合体等のスチレン系樹脂（スチレンまたはスチレン置換体を含む単独重合体または共重合体）、ポリ塩化ビニル、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、ポリビニルブチラール、エチレンー酢酸ビニル共重合体、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、キシレン樹脂、ポリアミド樹脂等があげられ、これらが単独で、または2種以上混合して用いられる。

【0035】着色剤としては、トナーの色味に合わせて、従来公知の種々の着色剤が使用できる。着色剤としては、これに限定されるものではないが、たとえば
 〈黒色〉カーボンブラック、ニグロシン染料（C. I. No. 50415B）、ランプブラック（C. I. No. 77266）、オイルブラック、アゾオイルブラック、
 〈赤色〉デュボンオイルレッド（C. I. No. 26105）、ローズベンガル（C. I. No. 45435）、オリエントオイルレッド#330（C. I. No. 6050）、
 〈黄色〉クロームイエロー（C. I. No. 14090）、キノリンイエロー（C. I. No. 47005）、
 〈緑色〉マラカイトグリーンオキサレート（C. I. No. 42000）、
 〈青色〉カルコオイルブルー（C. I. No. azoecブルー3）、アニリンブルー（C. I. No. 50405）、メチレンブルークロライド（C. I. No. 5201）、フタロシアニンブルー（C. I. No. 74160）、ウルトラマリンブルー（C. I. No. 77103）、等があげられる。これらは単独で使用される他、2種以上を併用することもできる。着色剤は、定着用樹脂100重量部あたり1～20重量部の割合で使用するのが好ましい。

【0036】上記着色剤の中でも、黒色のトナーの場合はカーボンブラックが好ましい。電荷制御剤は、トナーの摩擦帯電性を制御するために配合されるもので、トナーの帯電極性に応じて、正電荷制御用または負電荷制御用のいずれかが使用される。このうち正電荷制御用の電荷制御剤としては、塩基性窒素原子を有する有機化合物、たとえば塩基性染料、アミノピリン、ピリミジン化合物、多核ポリアミノ化合物、アミノシラン類等等、従来公知の種々の電荷制御剤があげられる。

【0037】一方、負電荷制御用の電荷制御剤としては、ニグロシンベース (CI5045)、オイルブラック (CI 26150)、ボントロンS、スピロンブラック等の油性染料；ステレンースチレンスルホン酸共重合体等の電荷制御性樹脂；カルボキシ基を含有する化合物（たとえばアルキルサリチル酸金属キレート等）、金属錯塩染料、脂肪酸金属塩、樹脂酸塩、ナフテン酸金属塩等があげられる。

【0038】電荷制御剤は、定着用樹脂100重量部に対して0.1～10重量部、好ましくは0.5～8重量部の割合で使用される。また上記電荷制御剤は、そのトナーへの配合量の全量中に占める、トナー粒子の表面に存在する電荷制御剤の割合（表面染料濃度）が30重量%以上であるのが好ましい。前述した前引きや後引き等の滲みは、上記のように表面染料濃度が30重量%以上のトナーを使用した場合に特に顕著であり、この発明の作用効果も、上記表面染料濃度が30重量%以上のトナーにおいて特に顕著に発揮されるからである。

【0039】ただしこの発明の構成は、表面染料濃度が30重量%未満のトナーに適用することも、勿論可能である。トナーには、上記各成分の他に、オフセット防止効果を付与するためのオフセット防止剤を配合することもできる。オフセット防止剤としては、脂肪族炭化水素、脂肪族金属塩類、高級脂肪酸類、脂肪酸エステル類もしくはその部分ケン化物、シリコーンオイル、各種ワックス等があげられる。中でも、重量平均分子量が1000～10000程度の脂肪族炭化水素が好ましい。具体的には、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、パラフィンワックス、炭素原子数4以上のオレフィン単位からなる低分子量のオレフィン重合体、シリコーンオイル等の1種または2種以上の組み合わせが適当である。

【0040】オフセット防止剤は、定着用樹脂100重量部に対して0.1～10重量部、好ましくは0.5～8重量部の割合で使用される。その他、安定剤等の種々の添加剤を、適宜の割合で配合してもよい。トナーは、以上の各成分を乾式ブレンダー、ヘンシェルミキサー、ボールミル等によって均質に予備混合して得られた混合物を、バンバリミキサー、ロール、一軸または二軸の押出混練機等の混練装置を用いて均一に熔融混練した後、得られた混練物を冷却して粉碎し、必要に応じて分級す

ることで製造される他、懸濁重合法等により製造することもできる。

【0041】トナーの粒径は3～35 μm 、とくに5～25 μm であるのが好ましく、形成画像の高画質化を目的とした小粒径トナーの場合は4～10 μm 程度が好ましい。上記磁性キャリアとトナーとからなるこの発明の電子写真用現像剤に添加してもよい外添剤としては、無機微粒子やふっ素樹脂粒子等の、従来公知の種々の外添剤を使用することができ、とくに疎水性または親水性のシリカ微粒子を含むシリカ系表面処理剤、たとえば超微粒子状無水シリカやコロイダルシリカ等が好適に使用される。

【0042】外添剤の外添量はとくに限定されず、従来と同程度でよい。具体的には、トナー粒子1.0.0重量部に対して、外添剤を0.1～3.0重量部程度外添するのが好ましいが、場合によっては、外添剤の外添量はこの範囲を外れてもよい。上記この発明の電子写真用現像剤におけるトナー濃度は、従来と同程度、すなわち2～15重量%程度が好ましい。

【0043】この発明の電子写真用現像剤は、前述した順方向式または逆方向式の、いずれの磁気ブラシ現像法を利用した画像形成装置にも使用可能であり、順方向式の場合は前引きを、逆方向式の場合は後引きを、それぞれ有効に防止することができる。

【0044】

【実施例】以下にこの発明を、実施例、比較例に基づいて説明する。

実施例1

〈磁性キャリアの製造〉酸化第二鉄 (Fe_2O_3)、酸化銅 (CuO) および酸化亜鉛 (ZnO) を、重量比で $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CuO} : \text{ZnO} = 60 : 20 : 20$ の割合で配合し、焼成温度900℃で焼成した後、粉碎し、さらに分級して、平均粒径80 μm のキャリア芯材を作製した。

【0045】そしてこのキャリア芯材の表面に、流動層法によって、0.3重量%のステレンーアクリル系樹脂をコーティングして、磁性キャリアを製造した。

〈トナーの製造〉定着用樹脂としてのステレンーアクリル系樹脂100重量部と、着色剤としてのカーボンブラック（テグサ社製の商品名Printex L）8重量部と、負電荷制御用の電荷制御剤としてのボントロンS 34（オリエント化学社製）1.5重量部と、離型剤としてのポリプロピレンワックス（三洋化成品社製の商品名ビスコール550P）1.5重量部とを混合し、150℃にて10分間、熔融混練した後、粉碎、分級して、平均粒径12 μm のトナー粒子を作製した。

【0046】そしてこのトナー粒子100重量部に対して、外添剤としての疎水性シリカ（日本アエロジル社製の商品名R972）0.2重量部をまぶしてトナーを製造した。

《電子写真用現像剤の製造》上記磁性キャリアとトナーとを、重量比で磁性キャリア：トナー＝95：5の割合で混合して、電子写真用現像剤を製造した。

実施例2

磁性キャリアとして、酸化第二鉄 (Fe_2O_3)、酸化銅 (CuO)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化カルシウム (CaO) および酸化マグネシウム (MgO) を、重量比で $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CuO} : \text{ZnO} : \text{CaO} : \text{MgO} = 63 : 14 : 14 : 1 : 1$ の割合で配合し、焼成温度 900°C で焼成した後、粉碎し、さらに分級して得た、平均粒径 $80\mu\text{m}$ のキャリア芯材の表面に、流動層法によって0.15重量%のスチレン-アクリル系樹脂をコーティングしたものを使用したこと以外は、実施例1と同様にして電子写真用現像剤を製造した。

実施例3

キャリア芯材の表面にコートするコート樹脂として、スチレン-アクリル系樹脂とメラミン樹脂とを、重量比でスチレン-アクリル系樹脂：メラミン樹脂＝100：5の割合で配合したものを使用したこと以外は、実施例1と同様にして電子写真用現像剤を製造した。

実施例4

キャリア芯材の焼成温度を 950°C にしたこと以外は、実施例2と同様にして電子写真用現像剤を製造した。

実施例5

キャリア芯材の平均粒径を $85\mu\text{m}$ としたこと以外は、実施例1と同様にして電子写真用現像剤を製造した。

実施例6

外添剤としての疎水性シリカの外添量を0.1重量部としたこと以外は、実施例1と同様にして電子写真用現像剤を製造した。

実施例7

トナー粒子製造時の熔融混練温度を 165°C として、カーボンブラックの分散状態を低下させたこと以外は、実施例1と同様にして電子写真用現像剤を製造した。

比較例1

キャリア芯材の表面にコートするコート樹脂として、アクリル変性シリコン樹脂を使用するとともに、そのコート量を0.5重量%としたこと以外は、実施例2と同様にして電子写真用現像剤を製造した。

比較例2

キャリア芯材の表面にコートするコート樹脂として、アクリル変性シリコン樹脂を使用するとともに、そのコート量を0.5重量%としたこと以外は、実施例1と同様にして電子写真用現像剤を製造した。

比較例3

コート樹脂のコート量を0.25重量%としたこと以外は、比較例2と同様にして電子写真用現像剤を製造した。

比較例4

キャリア芯材の焼成温度を 850°C にしたこと以外は、

実施例2と同様にして電子写真用現像剤を製造した。

比較例5

トナー粒子製造時の熔融混練時間を5分間として、実施例1は32%であった表面染料濃度を40%としたこと以外は、実施例1と同様にして電子写真用現像剤を製造した。

【0047】上記各実施例、比較例の電子写真用現像剤について、以下の各試験を行った。

《現像剤の抵抗値測定と、電圧依存性の指数Yの計算》各実施例、比較例の電子写真用現像剤について、下記の抵抗値測定方法により、電界強度 $500\text{V}/\text{cm}$ での抵抗値 R_{500} [$\Omega \cdot \text{cm}$] と、電界強度 $2500\text{V}/\text{cm}$ での抵抗値 R_{2500} [$\Omega \cdot \text{cm}$] とを測定した。そして測定値から、前記式(1)に基づいて、現像剤の電圧依存性の指数Yを計算した。

*抵抗値測定方法

現像剤を $200 \pm 5\text{mg}$ 秤量して、それを、作業環境 ($23 \pm 3^\circ\text{C}$ 、 $60 \pm 5\% \text{RH}$) 中に30分以上暴露して調湿した後、図2に示すブリッジ式電気抵抗測定器1の、一対の電極2、2間の、所定の間隔 (この場合 2mm) の隙間3にセットした。

【0048】上記ブリッジ式電気抵抗測定器1は、上記一対の電極2、2の背後に設けた磁石4、4間の磁力によって、現像剤を、両電極2、2間にブリッジ状に架け渡した状態で、その電気抵抗を測定するものである。つぎに、上記一対の電極2、2に接続した超絶縁計5によって、両電極2、2間の現像剤に、 500V の電界 (電界強度 $2500\text{V}/\text{cm}$) を印加し、10秒後に超絶縁計が示している値を読み取って抵抗値 R_{2500} [$\Omega \cdot \text{cm}$] とした。

【0049】つぎに、電界の印加を停止して5～10秒経過後、超絶縁計5によって、両電極2、2間の現像剤に、今度は 100V の電界 (電界強度 $500\text{V}/\text{cm}$) を印加し、10秒後に超絶縁計が示している値を読み取って抵抗値 R_{500} [$\Omega \cdot \text{cm}$] とした。

《トナーの帯電量分布の測定と、未帯電トナーの個数割合Xの計算》各実施例、比較例の電子写真用現像剤に使用したトナーについて、下記の帯電量測定方法により、個々のトナーの帯電量Q [femt. C] と粒径D [μm] との関係を求めた。

【0050】そしてその結果から、一定の帯電量Q [femt. C] と粒径D [μm] とを有するトナーの個数を集計し、その全トナー数に占める割合を計算して、図4に一例を示すように、トナーの帯電量Q [femt. C] と粒径D [μm] とで規定されるトナーの帯電量分布を求め、この帯電量分布中、前記式(2)の領域内 (同図中の $Q/D = 0.2$ の直線より下の領域内) に入る未帯電トナーの、全トナー中に占める個数割合X [%] を計算した。

【0051】なお図4は、トナーの帯電量分布を等高線

で表したもので、たとえば0.25と記した等高線は、特定の帯電量 Q 〔femt. C〕と粒径 D 〔 μ m〕とを有するトナーのうち、全トナー数に占める個数が0.25%であるトナーを結んだものである。

*帯電量測定方法

図3に示すトナー帯電量測定装置6を使用した。この装置は、円筒形の本体60の上方でかつ本体60の中心にトナー落下用のノズル61と空気吸入口62とを設けるとともに、下方の空気吐出口63に図示しないポンプを接続し、さらに本体60の途中に、電界印加用の一對の電極板64、65を設けるとともに、その下方、ノズル61の先端から距離1だけ離れた位置にトナー捕集用のフィルターfをセットしたものである。

【0052】測定に際しては、まずポンプを動作させて、空気吸入口62から空気吐出口63へ、図中二点鎖線で示すように一定速度（速度 v_2 ）の空気流を流通させつつ、両電極板64、65間に、図中実線の矢印で示す電界Eを印加した。つぎに、各実施例、比較例の電子写真用現像剤を帯電させ、さらに磁性キャリアとトナーとを分離して、分離直後の帯電状態のトナーを、その個数をカウントしつつ、ノズル61から本体60内に落下させて、フィルターfで捕集した。

【0053】そして、一定数（この場合は約3000個）のトナーを捕集させたフィルターfを画像解析装置にかけて、個々のトナー粒子の粒径 D （ μ m）と距離 d とを測定し、その結果から、各トナーの帯電量 Q 〔femt. C〕と粒径 D 〔 μ m〕とを求めた。ノズル61から本体60内に落下したトナーは、電界Eの影響を受けて、図中一点鎖線で示す中心線より右方向に偏って落下し（図中破線の矢印で示す）、フィルターfの中心より距離 d だけ離れた位置で捕集される。この際、個々のト

ナーは、その帯電量 Q 〔femt. C〕が大きいほど、また粒径 D 〔 μ m〕が小さい（質量が小さい）ほど、落下中に電界Eの影響を強く受けるため、中心からの距離 d が大きくなる。電界Eと空気流の速度 v_2 は前述したように一定であるため、上記距離 d は、トナーの帯電量 Q 〔femt. C〕および粒径 D 〔 μ m〕と一定の関係にある。したがって、前記のように一定数のトナーを捕集させたフィルターfを画像解析装置にかけて、個々のトナー粒子の粒径 D （ μ m）と距離 d とを求めると、各トナーの帯電量 Q 〔femt. C〕と粒径 D 〔 μ m〕とが求められるのである。

《実機試験》各実施例、比較例の電子写真用現像剤を、順方向式の磁気ブラシ現像法を利用した静電式複写機（三田工業（株）製のDC=1.4-1.5）に使用して、それぞれ黑白原稿を複写し、各画像の黒べた部の画像濃度を、反射濃度計（東京電色（株）製のTC-6D）を用いて測定した。また黒べた部の前方2mmの領域内の前引きを目視にて観察して、下記の4段階の基準で評価した。

【0054】◎：前引き全くなし。

○：前引き僅かにあるが、実用上問題なし。

×：前引きあり。

××：前引きひどく、実用不可。

以上の結果を表1に示した。また、各実施例、比較例における電圧依存性の指数 Y と、未帯電トナーの、全トナー中に占める個数割合 X 〔%〕との関係を図1に示す。なお図において○は実施例、×は比較例の結果を示し、上記○および×の近傍に付した番号は実施例番号、比較例番号を示している。

【0055】

【表1】

	R_{500} ($\Omega \cdot \text{cm}$)	R_{2500} ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Y	X	前引き	画像濃度
実施例 1	2.5×10^{11}	2.4×10^9	1.22	7.5	○	1.40
実施例 2	1.4×10^{10}	4.6×10^9	1.05	3.5	○	1.45
実施例 3	1.0×10^{13}	1.6×10^{10}	1.27	8.3	◎	1.37
実施例 4	8.7×10^{10}	1.3×10^9	1.20	13.5	○	1.41
実施例 5	9.0×10^{10}	1.9×10^9	1.18	17.0	○	1.39
実施例 6	1.2×10^{11}	1.0×10^9	1.23	18.7	○	1.42
実施例 7	5.0×10^{10}	1.7×10^9	1.16	16.5	○	1.39
比較例 1	1.7×10^9	6.5×10^8	1.05	9.6	×	1.44
比較例 2	6.0×10^9	2.7×10^8	1.16	48.7	×	1.45
比較例 3	7.0×10^9	3.0×10^8	1.16	25.5	×	1.46
比較例 4	6.3×10^{10}	1.8×10^9	1.17	23.0	×	1.44
比較例 5	1.3×10^{10}	4.5×10^8	1.17	47.0	×	1.45

【0056】

【発明の効果】以上、詳述したようにこの発明の電子写真用現像剤によれば、画像濃度を高濃度に維持しつつ、しかも前引きや後ろ引き等の画像の滲みを確実に防止することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

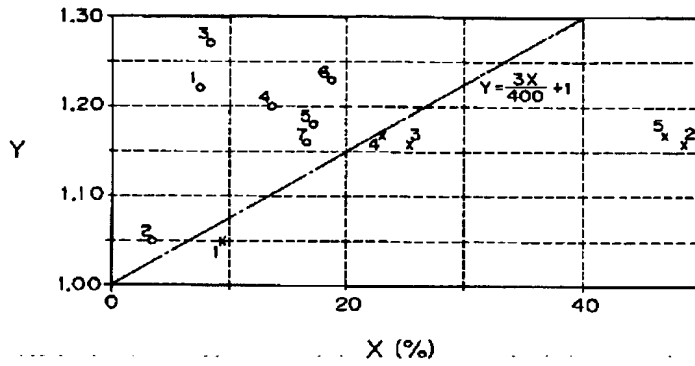
【図1】この発明の、実施例、比較例にかかる電子写真用現像剤における、電圧依存性の指数Yと、未帯電トナーの、全トナー中に占める個数割合X [%]との関係を示すグラフである。

【図2】実施例、比較例の電子写真用現像剤の抵抗値を測定するために使用した装置の概略を説明する斜視図である。

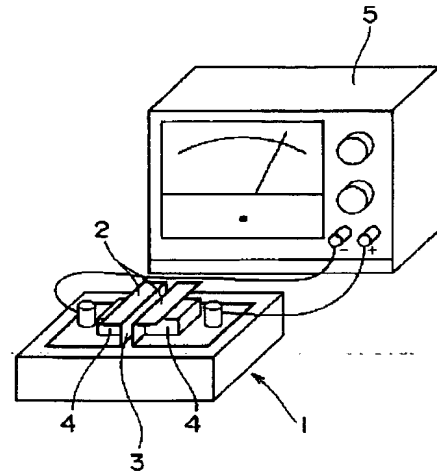
【図3】実施例、比較例の電子写真用現像剤のうちトナーの帯電量を測定するために使用した装置の概略を説明する断面図である。

【図4】図3の装置を用いて測定したトナーの帯電量から求めた、トナーの帯電量分布の一例を示すグラフである。

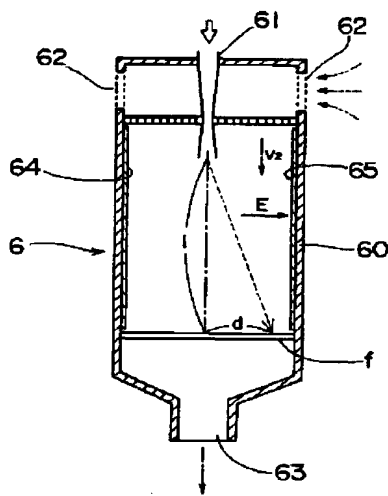
【図1】



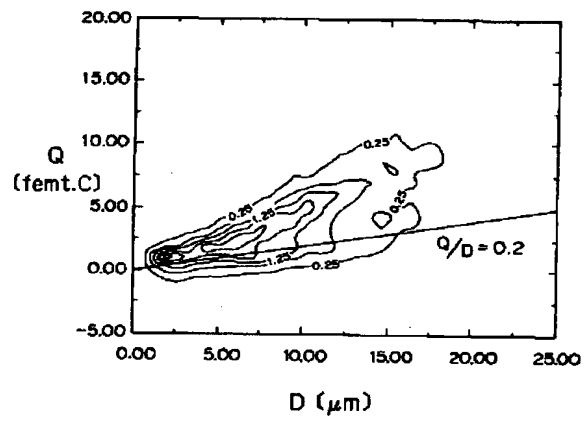
【図2】



【図3】



【図4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.